

#09/935,668

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04338973 A**

(43) Date of publication of application: **26.11.92**

(51) Int. Cl

G03G 9/087

(21) Application number: **03004413**

(22) Date of filing: **18.01.91**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **MORIMOTO HIDETSUGU
KAWABE KUNIYASU
SEMURA TETSUHIRO**

(54) **DEVELOPER COMPOSITION FOR
ELECTROPHOTOGRAPHY**

(57) Abstract:

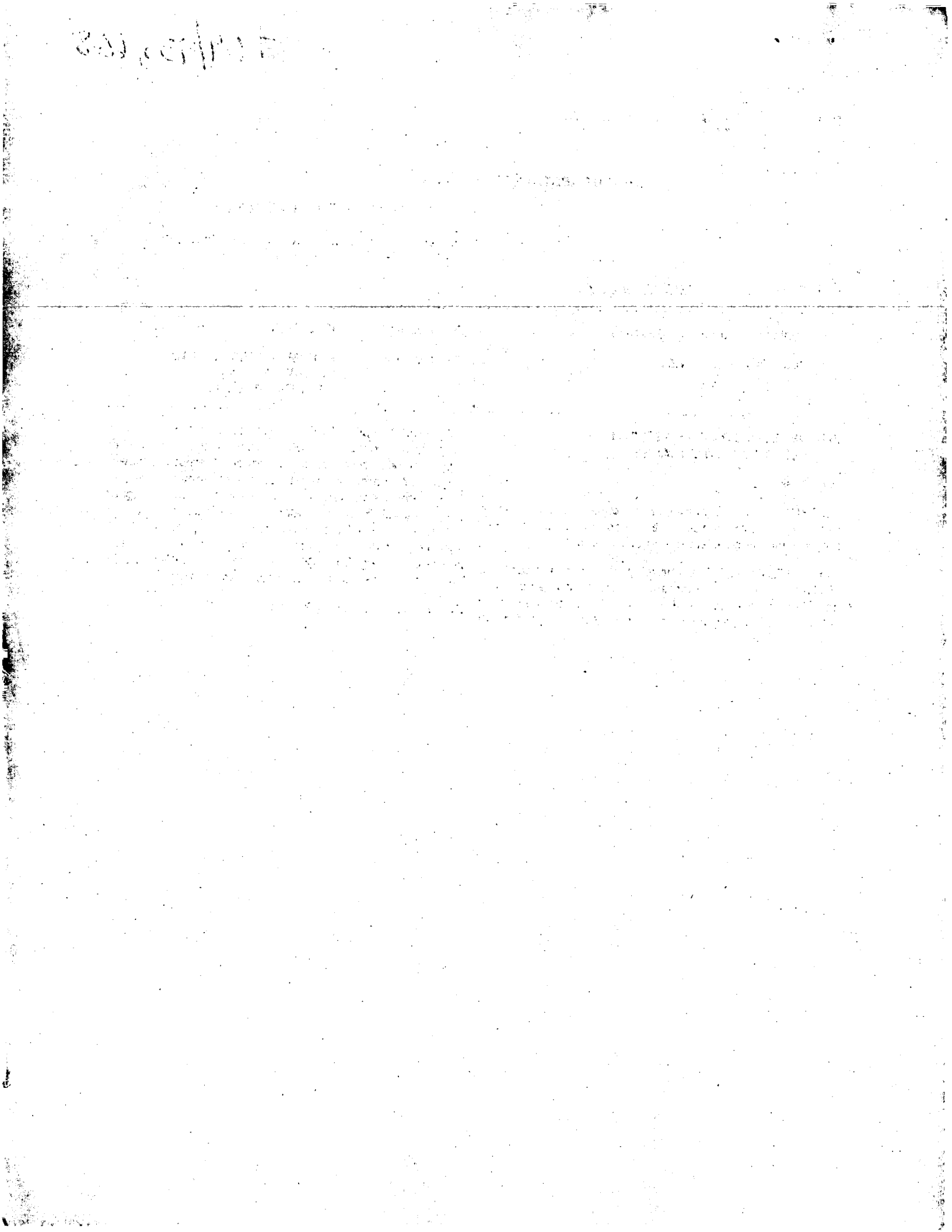
PURPOSE: To improve hot offsetting resistance, fixability at low temp., the smoothness of a fixed surface, blocking resistance and pulverizability.

CONSTITUTION: This developer compsn. contains binding resin and a colorant or further contains other additives. Polyester as the base of the binding resin consists of 1st polyester and 2nd polyester in

80:20-20:80 weight ratio. Each of the 1st and 2nd polyesters contains 0.05-<40mol% tri- or higher polycarboxylic acid, acid anhydride thereof or lower alkyl ester thereof as a constituent monomer in all the acid components and/or 0.05-<40mol% tri-or higher valent polyol in all the alcohol components. The 1st polyester is nonlinear polyester having 105-<120°C softening point (Tsp), the 2nd polyester is nonlinear polyester having 80-<105°C Tsp and the difference in Tsp between the 1st and 2nd polyesters is $\geq 10^{\circ}\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

231, 241, 251



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-338973

(43) 公開日 平成4年(1992)11月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087		7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-4413

(22) 出願日 平成3年(1991)1月18日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 森本 英嗣

和歌山市湊1334番地 花王株式会社和歌山
研究所内

(72) 発明者 河辺 邦康

和歌山市湊1334番地 花王株式会社和歌山
研究所内

(72) 発明者 瀬村 哲弘

和歌山市湊1334番地 花王株式会社和歌山
研究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用現像剤組成物

(67) 【要約】

有する。

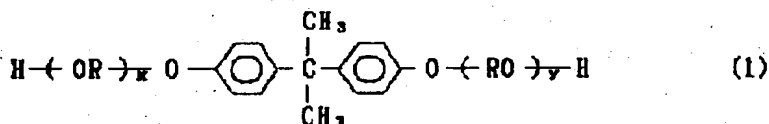
【構成】 結着樹脂および着色剤並びに所望に応じて他の添加剤を含有する電子写真用現像剤組成物であって、結着樹脂の主成分がポリエステルよりなり、そのポリエステルは第1のポリエステルと第2のポリエステルとからなり、第1のポリエステルと第2のポリエステルの重量比は80:20乃至20:80であり、前記第1及び第2のポリエステルは全酸成分中0.05 mol%以上40 mol%未満の3価以上のポリカルボン酸或いはその酸無水物或いはその低級アルキルエステル及び/又は全アルコール成分中0.05 mol%以上40 mol%未満を占める3価以上のポリオールを構成単量体として有し、第1のポリエステルは軟化点T_{sp}が105℃以上120℃未満である非線状ポリエステルであり、また第2のポリエステルは軟化点T_{sp}が80℃以上105℃未満の非線状ポリエステルであり、第1のポリエステルと第2のポリエステルの軟化点T_{sp}の差が10℃以上である。

【効果】 本発明の現像剤組成物は、優れた耐ホットオフセット性、優れた低温定着性、優れた定着面の平滑性、優れた耐ブロッキング性、さらには優れた粉砕性を

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂および着色剤並びに所望に応じて他の添加剤を含有する電子写真用現像剤組成物において、結着樹脂の主成分がポリエステルよりなり、そのポリエステルは第1のポリエステルと第2のポリエステルとからなり、第1のポリエステルと第2のポリエステルの重量比は80:20乃至20:80であり、前記第1及び第2のポリエステルは全酸成分中0.05mol%以上40mol%未満の3価以上のポリカルボン酸或いはその酸無水物或いはその低級アルキルエステル及び/又は全アルコール成分中0.05mol%以上40mol%未満を占める3価以上のポリオールを構成単量体として有し、第1のポリエステルは軟化点 T_{sp} が105℃以上120℃未満である非線状ポリエステルであり、また第2のポリエステルは軟化点 T_{sp} *



(式中、R はエチレン基またはプロピレン基を表わし、x および y は、それぞれ整数であって両者の和の平均値が2〜7である。)

【請求項4】 第1及び第2のポリエステルのガラス転移点が40〜80℃であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用現像剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに於ける静電荷像を現像する為のフルカラー複写機のカラ―現像剤に適した電子写真用現像剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。

【0003】 上述の最終工程であるトナー像を紙などのシートに定着する工程に関しては種々の方法や装置が開発されている。現在最も一般的な方法は加熱ローラーによる圧着加熱方式である。

【0004】 加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナーに対し融型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は加熱ローラー表面と被定着シートのトナ

2

が80℃以上105℃未満の非線状ポリエステルであり、第1のポリエステルと第2のポリエステルの軟化点 T_{sp} の差が10℃以上であることを特徴とする電子写真用現像剤組成物。

【請求項2】 第1のポリエステルおよび第2のポリエステルは、全酸成分中50mol%以上の脂肪族のジカルボン酸或いはその酸無水物を含む単量体よりなることを特徴とする請求項1記載の電子写真用現像剤組成物。

【請求項3】 第1のポリエステルおよび第2のポリエステルは、それぞれ下記一般式(1)で示されるジオール成分を2価のアルコール成分の主成分として含む単量体よりなることを特徴とする請求項1記載の電子写真用現像剤組成物。

【化1】

一像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、加熱ローラー表面とトナー像とが溶融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移していわゆるオフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。加熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱ローラー定着方式の必須条件の1つとされている。

【0005】 すなわち定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナー用バインダー樹脂の開発が望まれているのが現状である。

【0006】 また、2色カラー複写機や、フルカラー複写機の検討及び実用化も多くなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol 22, No.1(1983)や「電子写真学会誌」Vol 25, No.1, P52(1986)の如く色再現性、階調再現性の報告もある。

【0007】 しかしテレビ、写真、カラー印刷物の様に実物と直ちに對比されることはなく、また、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0008】 フルカラー電子写真法では、複数回の現像を行い、同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合せを必要とするカラー電子写真法ではカラートナーが持つべき必要な条件としては下記の事項が挙げられる。

【0009】 ① 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることをないように、トナー粒子の

形が判別できないほどのほぼ完全溶解に近い状態となる必要がある。

② そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

【0010】この様にフルカラー複写機用としては、定着温度領域が広いだけでなく、トナーの透明性と、定着されたときに定着面がフラットになることが要求されている。

【0011】従来ポリエステル樹脂の定着温度領域を拡げる目的では、特開昭57-208559号、同58-11954号、同59-228861号各公報で、オフセット防止剤を用いる方法が開示されているが、流動性が低下し、二成分系ではキャリヤのスペント化が促進され、さらにフルカラー用としてはトナーの透明性が失われる。また特開昭57-109825号公報、特公昭59-11902号公報では、多価カルボン酸を用いポリエステル中に三次元構造を持たせることにより耐オフセット性を向上させる方法が開示されている。これらの方法では耐オフセット性を向上させることはできるが、高分子量域が多いとトナー化した際の弾性が大きくなり従って比較的低温領域では定着面はフラットにならずフルカラートナー用としては、色再現という面から問題がある。さらに3価以上のポリカルボン酸、ポリオールによる三次元構造を持たせる方法として特開昭59-7960号、同59-9669号、同59-29255～8号各公報が開示されているが、特開昭59-29255～6号公報に於いては、コハク酸誘導体等のソフトセグメントが用いられておらず定着性が悪い。また、特開昭59-7960号、同59-9669号、同59-29257～8号各公報に於いては、アルキル基で置換されたコハク酸を用いており、特開昭59-29255～6号公報で開示されたものよりは、定着性は向上しているが、前述したフルカラー用トナーとしての定着能力としてはまだ不充分である。

【0012】以上の様に定着温度領域を拡げることと、トナー特性である帯電特性、流動性、耐久性、透明性、定着面の平滑性を同時に満足することは極めて難しい。

【0013】本発明の目的は、上記の問題点を改良した新規な電子写真用現像剤組成物を提供することにある。

【0014】すなわち、本発明の目的は、光に対し乱反射して色再現を妨げることをないように平滑な定着面を形成する熱ローラー定着用トナーを用いた電子写真用現像剤組成物を提供することにある。

【0015】さらに本発明の目的は、流動性に優れ、凝集を起こさず、耐衝撃性にも優れている熱ローラー定着用トナーを用いた電子写真用現像剤組成物を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、結着樹脂および着色剤並びに所望

に応じて他の添加剤を含有する電子写真用現像剤組成物において、結着樹脂の主成分がポリエステルよりなり、そのポリエステルは第1のポリエステルと第2のポリエステルとからなり、第1のポリエステルと第2のポリエステルの重量比は80:20乃至20:80であり、前記第1及び第2のポリエステルは全酸成分中0.05 mol%以上40 mol%未満の3価以上のポリカルボン酸或いはその酸無水物或いはその低級アルキルエステル及び／又は全アルコール成分中0.05 mol%以上40 mol%未満を占める3価以上のポリオールを構成単量体として有し、第1のポリエステルは軟化点 T_{sp} が105℃以上120℃未満である非線状ポリエステルであり、また第2のポリエステルは軟化点 T_{sp} が80℃以上105℃未満の非線状ポリエステルであり、第1のポリエステルと第2のポリエステルの軟化点 T_{sp} の差が10℃以上であることを特徴とする電子写真用現像剤組成物に係わるものである。

【0017】以下、本発明の具体的構成を説明する。

【0018】前記第1のポリエステルにおいて、全単量体に対する3価以上の単量体の割合が上記範囲より大きく、軟化点 T_{sp} が上記範囲より高いときには低温定着性及び透明性、定着面の平滑性さらに粉砕性が低下する。一方、軟化点 T_{sp} が上記範囲より低いときには耐ホットオフセット性及び耐ブロッキング性が低下する。

【0019】前記第2のポリエステルにおいて全単量体に対する3価以上の単量体の割合が上記範囲より大きく軟化点 T_{sp} が上記範囲より高いときには、低温定着性及び定着面の平滑性さらに粉砕性が低下する。一方、軟化点 T_{sp} が上記範囲より低いときには、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性が低下する。

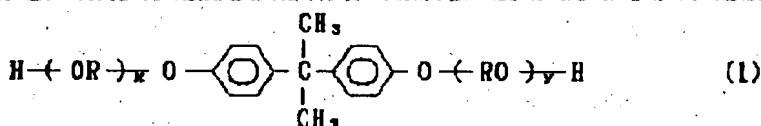
【0020】また、基本的に本発明の現像剤組成物に含有される、前記第1のポリエステルの軟化点 T_{sp} と、前記第2のポリエステルの軟化点 T_{sp} との差が10℃以上のときに各々のポリエステルの優れた特性が発揮できるが軟化点 T_{sp} の差が10℃未満のときには、当該第1のポリエステルおよび第2のポリエステルのそれぞれの優れた特性の発現が抑制され、その結果、耐ホットオフセット性、低温定着性、透明性、定着面の平滑性、耐ブロッキング性、粉砕性のいずれかの特性が不十分となる。

【0021】また、前記第1のポリエステルは、クロロホルム不溶分が0重量%以上5重量%以下であることが好ましい。このクロロホルム不溶分が5重量%を超えるときには、低温定着性及び定着面の平滑性、透明性さらに粉砕性が低下する場合がある。

【0022】前記第1のポリエステルと前記第2のポリエステルの配合重量比は、80:20乃至20:80であり、特に70:30乃至30:70であることが好ましい。前記第1のポリエステルの配合重量比が上記範囲より大きいときには低温定着性及び定着面の平滑性、さらに粉砕性が低下する傾向があり、一方第1のポリエステルの配合重量比が上記範囲より小さいときには耐ホットオフセット性、

耐ブロッキング性が低下する傾向がある。

【0023】また、前記第1のポリエステルおよび第2のポリエステル中のジカルボン酸類としては、比較的ソフトセグメントを形成する脂肪族系のジカルボン酸類を全酸成分単量体中50 mol%以上含有する事により低温定着性、定着面の平滑性及び透明性が一層優れたものとなる。



【0026】(式中、R はエチレン基またはプロピレン基を表し、x および y は、それぞれ整数であって両者の和の平均値が2~7である。)このようなジオール成分が構成単位として含有されることにより、トナーにおいては、耐ホットオフセット性、低温定着性、耐ブロッキング性が一層優れたものとなる。

【0027】また、前記第1及び第2のポリエステルは、そのガラス転移点T_gが、40~80℃であることが好ましい。このような範囲のガラス転移点T_gを有するものを選択することにより、一層優れた低温定着性、定着面の平滑性、耐ブロッキング性が得られる。すなわち、ガラス転移点T_gが上記範囲より高いときには低温定着性及び定着面の平滑性が低下する場合があります、一方ガラス転移点T_gが上記範囲より低いときには耐ブロッキング性が低下する場合があります。

【0028】本発明において、前記第1のポリエステルおよび第2のポリエステルの合成に用いられる単量体としては、基本的には、下記(イ)および(ロ)に示されるものを挙げることができるが、必要に応じて他の単量体を用いてもよい。

【0029】(イ)ポリエステルの基本骨格すなわち主鎖を構成する成分としての、2価のアルコール単量体および2価のカルボン酸単量体。

【0030】(ロ)ポリエステルの非線状化すなわちブランチ化ないしは網状化に関与する、3価以上の多価アルコール単量体および/または3価以上の多価カルボン酸単量体。

【0031】前記(イ)における2価のアルコール単量体としては、例えばエーテル化ビスフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAなどを用いることができる。

【0024】また、前記第1のポリエステルおよび第2のポリエステルは、それぞれさらに下記一般式(1)で示されるジオール成分を2価のアルコール成分の主成分として有することが好ましい。

【0025】

【化2】

【0032】これらのうち、特にエーテル化ビスフェノールを好ましく用いることができ、その具体例としては、例えばポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどを用いることができる。

【0033】前記(イ)における2価のカルボン酸単量体としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、これらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステルなどの脂肪族系のジカルボン酸類を用いることができる。また必要に応じてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステルなどの芳香族系のジカルボン酸類を用いてもよい。

【0034】前記(ロ)における3価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどを用いることができる。

【0035】前記(ロ)における3価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカ

7

ルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸、これらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステルなどを用いることができる。

【0036】本発明において、軟化点 T_{sp} 、ガラス転移点 T_g は、それぞれ次のようにして測定された値と定義する。

【0037】＜軟化点 T_{sp} ＞高化式フローテスター「CF T-500」(島津製作所製)を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm²の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点と定義する。

【0038】＜ガラス転移点 T_g ＞示差走査熱量計(セイコー電子工業社製)を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10℃/minで室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10℃/minで測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を、ガラス転移点 T_g と定義する。

【0039】また、本発明において、クロロホルム不溶分とは、試料をクロロホルムに溶解したときの濾紙不透分

$$x(\text{重量}\%) =$$

$$\frac{a(g) - \text{濾紙の重量}(g) - \text{ラジオライトの重量}(10.00g)}{\text{サンプリング重量}(5.00g)} \times 100$$

【0043】このようにして求められるクロロホルム不溶分は、ポリエステルにおいては、高分子量の重合体成分もしくは架橋された重合体成分である。

【0044】本発明の現像剤組成物には、前記第1のポリエステルおよび第2のポリエステルが必須成分として含有されるが、予め、第1のポリエステルと第2のポリエステルは溶融ブレンドされていてもよく、このほか着色剤、さらには必要に応じてその他の添加剤が含有される。また、必要に応じて他の樹脂が含有されていてもよい。

【0045】その他の添加剤としては、特に低分子量ポリオレフィンを好ましく用いることができる。具体的には、低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンなどを好適に用いることができ、特に環球法による軟化点が70～150℃、さらには120～150℃のものが好ましい。斯かる低分子量ポリオレフィンが含有されることにより、耐ホットオフセット性が一層良好となる。

【0046】前記着色剤としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoic Blue 3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマ

8

過分をいい、次のようにして求めることができる。

【0040】すなわち、試料を微粉砕し、これを40メッシュの篩を通過させて得られた試料粉末5.00gを採取し、濾過助剤ラジオライト(#700)5.00gと共に容量150mlの容器に入れ、この容器内にクロロホルム100gを注入し、ボールミル架台に載せ5時間以上にわたって回転させて試料を十分にクロロホルムに溶解させる。一方加圧濾過器内に直径7cmの濾紙(No.2のもの)を置き、その上に5.00gのラジオライトを均一にプレコートし、少量のクロロホルムを加えて濾紙を濾過器に密着させた後、前記容器の内容物を濾過器内に流し込む、さらに、容器を100mlのクロロホルムにより充分に洗浄して濾過器に流し込み、容器の器壁に付着物が残留しないようにする。その後濾過器の上蓋を閉じ、濾過を行う。濾過は4kg/cm²以下の加圧下にて行い、クロロホルムの流出が止まった後に新たにクロロホルム100mlを加えて濾紙上の残留物を洗浄し、再び加圧濾過を行う。

【0041】以上の操作が完了した後、濾紙およびその上の残渣ならびにラジオライトのすべてをアルミホイル上に載せて真空乾燥器内に入れ、温度80～100℃、圧力100mmHgの条件下で10時間乾燥せしめ、斯くして得られた乾固物の総重量a(g)を測定し、次式によりクロロホルム不溶分x(重量%)を求める。

【0042】

【数1】

リンブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオキザレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤の含有割合は、通常トナー100重量部に対して1～20重量部程度であることが好ましい。

【0047】本発明のトナーは、例えば次のような方法により製造することができる。すなわち、必須成分である前記第1のポリエステルおよび第2のポリエステルあるいはさらにその他の樹脂を加えたものに、着色剤を加え、さらには必要に応じてその他の添加剤を加え、これらを予備混合した後、溶融混練し、冷却し、粗砕し、さらに微粉砕し、次いで分級することにより、所望の粒径の粒子粉末よりなるトナーを得ることができる。

【0048】なお、本発明におけるトナーの粒径は別段制約を受けるものではないが、平均粒径は通常3～30μmとされる。

【0049】本発明におけるトナーには、必要に応じて

て、流動性向上剤、クリーニング性向上剤などを用いることができる。流動性向上剤としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化エンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。特にシリカの微粉末が好ましい。

【0050】なお、シリカの微粉末は、Si-O-Si結合を有する微粉末であり、乾式法及び湿式法で製造されたもののいずれであってもよい。また、無水二酸化ケイ素のほか、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などいずれであってもよいが、SiO₂を85重量%以上含むものが好ましい。また、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイルなどにより表面処理されたシリカの微粉末などを用いることができる。

【0051】クリーニング性向上剤としては、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩、フッ素系高分子量体の微粒子粉末などがある。更に現像性を調整するための添加剤、例えばメタクリル酸メチルエステルの重合物の微粒子粉末などを用いてもよい。

【0052】更に色調、抵抗調整などのために少量のカーボンブラックを用いてもよい。カーボンブラックとしては従来公知のもの、例えばファーネスブラック、チャネルブラック、アセチレンブラックなどの種々のものを用いることができる。

【0053】本発明のトナーは、磁性体微粉末を含有するものであるときには単独で現像剤として用いられ、又磁性体微粉末を含有しないものであるときは、キャリアと混合して二成分系の現像剤を調製して用いることができる。キャリアとしては、特に限定されないが、鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、又はそれらの樹脂被覆したものが用いられ、トナーのキャリアに対する混合比は0.5～10重量%である。またキャリアの粒径としては、30～500 μmのものが用いられる。又キャリアを用いず非磁性一成分トナーとしてもよい。

【0054】

【発明の作用及び効果】本発明の現像剤組成物は、それぞれ特定の特性を有する第1のポリエステルと第2のポリエステルとを含有してなるため、これらの相乗効果により、優れた耐ホットオフセット性、優れた低温定着

性、優れた定着面の平滑性、優れた耐ブロッキング性、さらには優れた粉砕性を有するものとなる。

【0055】すなわち、第1のポリエステルは、3価以上の単量体を含む非線状ポリエステルであるうえ比較的分子量の高いものであり、それ自身優れた耐ホットオフセット性と優れた耐ブロッキング性さらには優れた粉砕性とをもたすが、その反面低温定着領域での表面平滑性を悪くするという特性を有し、一方、第2のポリエステルは、3価以上の単量体を含む非線状ポリエステルであり、それ自身優れた低温定着性と優れた平滑な定着面と、さらには優れた粉砕性とをもたすが、その反面耐ホットオフセット性および耐ブロッキング性が悪くなり、従って、これらの第1のポリエステルおよび第2のポリエステルをそれぞれ単独で用いた場合には、それぞれの欠点が著しく大きく現れるところ、本発明の現像剤組成物は、これらの第1のポリエステルと第2のポリエステルとを共に含有してなるため、いわば分子量分布の広がったものとなり、その結果比較的高分子量側である第1のポリエステルの存在により優れた耐ホットオフセット性および耐ブロッキング性ならびに粉砕性が付与されると共に、低分子量側である第2のポリエステルの存在により優れた低温定着性ならびに優れた平滑な定着面、さらには優れた粉砕性が付与され、結局耐ホットオフセット性および耐ブロッキング性を低下させることなく低温定着性および定着面の平滑性を著しく向上させることができ、さらに粉砕性が良好であり、通常の混練粉砕工程により効率的に特性の優れたトナーを得ることができる、という優れた効果が奏される。

【0056】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0057】製造例（ポリエステルの製造）

表1に示す処方材料を、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素導入管、流下式コンデンサーを備えた、容量2リットルの四つ口フラスコ内に入れ、更にハイドロキノン0.75gを添加してこれをマントルヒーターにセットし、窒素雰囲気下において温度210℃で攪拌しながら反応させた。酸価を測定しながら反応の進行を追跡し、所定の酸価に達した時点で反応を停止させ、次いで室温にまで冷却し、淡黄色の固体よりなる各ポリエステルを得た。

【0058】各ポリエステルの特性値を表2に示す。

【0059】

【表1】

ポリエステル No.	アルコール成分			酸成分			
	ポリオキシプロ ピレン(2.2) - 2,2-ビス(4- ヒドロキシフェ ニル) プロパン	ポリオキシエチ レン(2.0) - 2,2-ビス(4- ヒドロキシフェ ニル) プロパン	トリメチロー ルプロパン	フマル酸	インドデセニ ル無水コハク 酸	イソフタル 酸	無水1,2,4- ベンゼントリ カルボン酸
1-1	1050g(3.00mol)	—	—	313g(2.7mol)	—	—	58g(0.3mol)
1-2a	"	—	—	278g(2.4mol)	—	—	115g(0.6mol)
1-2b	"	—	—	"	—	—	"
1-2c	"	—	—	"	—	—	"
1-3	"	—	—	174g(1.5mol)	—	—	288g(1.5mol)
2-1	"	—	—	244g(2.1mol)	80g(0.3mol)	—	115g(0.6mol)
3-1	"	—	—	104g(0.9mol)	161g(0.6mol)	100g(0.6mol)	173g(0.9mol)
4-1	735g(2.1 mol)	293g(0.9mol)	—	244g(2.1mol)	—	100g(0.6mol)	58g(0.3mol)
5-1	945g(2.7 mol)	—	40g(0.3mol)	348g(3.0mol)	—	—	—
6-1	1050g(3.00mol)	—	—	"	—	—	—
7-1a	1050g(3.00mol)	—	—	278g(2.4mol)	—	—	115g(0.6mol)
7-1b	"	—	—	"	—	—	"
7-1c	"	—	—	"	—	—	"
8-1	"	—	—	244g(2.1mol)	—	100g(0.6mol)	58g(0.3mol)
9-1	"	—	—	348g(3.0mol)	—	—	—

【0060】

【表2】

ポリエステル No.	全酸成分又は全アルコール成分中の配合割合の単量体	軟化点 T _{sp}	ガラス転移点 T _g	クロロホルム不溶分
1-1	10 mol%	114℃	64℃	0%
1-2a	20	95	58	0
1-2b	20	116	65	0
1-2c	20	135	68	14.2
1-3	50	123	67	0.9
2-1	20	110	63	0
3-1	30	113	65	0
4-1	10	114	60	0
5-1	10	113	60	0
6-1	10	107	62	0
7-1a	20	88	54	0
7-1b	20	101	60	0
7-1c	20	120	66	0
8-1	10	95	58	0
9-1	0	103	60	0

【0061】実施例1～7及び比較例1～7

各実施例および比較例においては、表3に示す組合せおよび配合量のポリエステルの合計80重量部とスチレンーアクリル樹脂の20重量部と、マゼンタ系染料「ROB-B」（オリエント化学社製）の1重量部と、電荷制御剤「ボントロンP-51」（オリエント化学社製）の0.8重量部と、低分子量ポリプロピレン「ビスコール660P」（軟化点T_{sp}:130℃、三洋化成工業社製）の2重量部とを予備混合した後、溶解、混練、冷却、粉碎、分級の工程による通常の方法により、平均粒径が10μmの粒子粉末を製造した。

【0062】なお、粉碎工程においては、混練後の塊状

物を粗砕し、さらに9.2メッシュパス（呼び寸法2mm）／16メッシュオン（呼び寸法1mm）により選別し、次いでジェット方式の粉碎機により微粉碎した。この粒子粉末100重量部に疎水性シリカ微粉末「アエロジルR-972」0.3重量部を加えて混合し、本発明に係るトナーを得た。

【0063】このようにして得たトナー50重量部とシリコンコートフェライトキャリア（関東電化工業社製）950重量部とをV型ブレンダーで混合し、現像剤を得た。

【0064】この現像剤について市販の有機感光体を搭載した2成分乾式複写機を使用し、初期画像を得、その性能を下記方法により評価した。

【0065】＜評価方法＞

(1) 最低定着温度

複写機内で未定着画像を画出した後、外部定着機により定着温度領域のテストを行なった。ここで用いた外部定着機の定着ローラーは、上下ローラー共、高耐熱性シリコンゴムで覆われており、加熱用ヒーターは上ローラーの内部に設置されている。

【0066】熱ローラー定着器を用いて、温度20℃、相対湿度20%の環境条件下において、64g/m²の転写紙に転写せしめた上記各トナーによるトナー像を、線速度115mm/秒で定着せしめる操作を、熱ローラーの設定温度を120℃から段階的に上昇させながら行った。

【0067】得られた定着画像に対して2cm×2cmのベタトナーを二つ折り、折れた部分を目視でチェックして定着画像に係る最低の設定温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着器はシリコンオイル供給機構を有しないものである。

【0068】(2) ホットオフセット発生温度

上記最低定着温度の測定に準じて、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着器により定着処理を行い、次いで*20

*白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着器に送ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラー定着器の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナー汚れの生じた最低の設定温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0069】(3) 定着面の光沢度

紙へのトナー付着量15mg/cm²において日本電産社製の光沢度計「MODEL VG-2PD」を用いて、各定着温度での光沢度を測定した。

【0070】(4) 粉碎性

上記トナーの製造において、粉碎工程における粉碎処理速度を100g/minとしたときに得られる粉碎物の平均粒径により粉碎性を判定した。評価は、平均粒径が10μm未満のものを「○」、平均粒径が10μm以上のものを「×」とした。

【0071】以上の結果を表3に併せて示す。

【0072】

【表3】

	トナー No.	第1のポリエステル				第2のポリエステル				ネット オフセ ット発 生温度	最低定 着温度	光 沢 度			粉 碎 性	
		No.	全量成分又は全アルファ成分中の3価以上の単量体の割合	軟化点 Tsp	配合量	No.	全量成分又は全アルファ成分中の3価以上の単量体の割合	軟化点 Tsp	配合量			160℃	180℃	200℃	平均粒径	評 価
実2	トナー1	1-1	10.0 mol%	114℃	60重量部	7-1b	20 mol%	101℃	40重量部	210℃	160℃	6	12	23	9.2μm	○
3	トナー2	1-2a	20.0	116	60	7-1b	20	101	40	220	160	5	10	19	9.4	○
4	トナー3	2-1	20.0	110	60	7-1a	20	98	40	210	150	9	5	27	8.9	○
5	トナー4	2-1	20.0	110	60	8-1	10	95	40	210	150	9	16	28	8.6	○
6	トナー5	3-1	30.0	113	40	7-1a	20	98	60	210	150	9	14	26	8.2	○
7	トナー6	4-1	10.0	114	40	7-1b	20	101	60	220	160	5	9	19	8.8	○
8	トナー7	5-1	10.0	113	30	7-1a	20	98	70	210	160	8	15	26	7.9	○
比2	比較トナー1	1-2a	20.0 mol%	95℃	60重量部	7-1b	20 mol%	101	40重量部	180	150	-	-	-	8.5	○
3	比較トナー2	1-2c	20.0	135	50	7-1b	20	101	40	230	180	3	4	8	10.3	×
4	比較トナー3	1-3	50.0	123	50	7-1b	20	101	40	230	170	3	5	10	9.5	○
5	比較トナー4	1-2b	20.0	116	60	7-1c	20	120	40	220	180	2	9	11	11.5	×
6	比較トナー5	1-2b	20.0	116	100	-	-	-	-	220	170	3	7	11	11.0	×
7	比較トナー6	-	-	-	-	7-1b	20	101	100	170	150	8	-	-	7.5	○
8	比較トナー7	6-1	10.0	107	50	8-1	0	108	40	180	170	8	-	-	11.8	×

【0073】また、上記トナー1～7の各々を、温度45℃、相対湿度26%の環境条件下に2週間放置し、各トナーに凝集塊が生ずるか否かによって耐ブロッキング性を評価したところ、いずれも凝集塊が認められず耐ブロッキング性の優れたものであった。

【0074】以上の結果から理解されるように、本発明のトナー1～7は、いずれも優れた耐ホットオフセット性、優れた低温定着性、優れた定着表面の光沢性、優れた粉碎性、優れた耐ブロッキング性を有しており、特に熱特性に優れたトナーを得る事ができる。

【0075】これに対して、比較トナー1は、第1のポリエステルの軟化点Tspが105℃未満であるため、耐ホ

ットオフセット性が劣るものである。

【0076】比較トナー2は、第1のポリエステルの軟化点Tspが120℃以上であるため、低温定着性、定着表面の光沢性、粉碎性が劣るものである。

【0077】比較トナー3は、第1のポリエステルの製造において3価以上の単量体の使用割合が40mol%以上であるため、低温定着性、光沢性が劣るものである。

【0078】比較トナー4は、第2のポリエステルの軟化点Tspが105℃以上であるため、低温定着性、光沢性、粉碎性が劣るものである。

【0079】比較トナー5は、第2のポリエステルを含有しないため、低温定着性、光沢性、粉碎性が劣るもの

である。

【0080】比較トナー6は、第1のポリエステルを含有しないため、耐ホットオフセット性が劣るものである。

【0081】比較トナー7は、第1のポリエステルの軟化点 T_{sp} と第2のポリエステルの軟化点 T_{sp} の差が 10°C 未満であるため、耐ホットオフセット性が劣る。また、第2のポリエステルが線状のため粉碎性が劣る。

【手続補正書】

【提出日】平成3年3月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】製造例（ポリエステルの製造）

表1に示す処方材料を、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素導入管、流下式コンデンサーを備えた、容量2リットルの四つ口フラスコに入れ、更にヒドロキノン0.75gを添加してこれをマントルヒーターにセットし、窒素雰囲気下、更に減圧下において温*

*度 220°C 以下で攪拌しながら反応させた。酸価を測定しながら反応の進行を追跡し、所定の酸価に達した時点で反応を停止させ、次いで室温にまで冷却し、淡黄色の固体よりなる各ポリエステルを得た。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

【表2】

ポリエステル No.	全酸成分又は全アルコール成分の単量体の配合割合	軟化点 T_{sp}	ガラス転移点 T_g	クロロホルム不溶分
1-1	10 mol%	114 $^{\circ}\text{C}$	64 $^{\circ}\text{C}$	0%
1-2a	20	95	58	0
1-2b	20	116	55	0
1-2c	20	135	68	14.2
1-3	50	123	87	0.9
2-1	20	110	63	0
3-1	30	113	65	0
4-1	10	114	60	0
5-1	10	113	60	0
6-1	0	107	62	0
7-1a	20	88	54	0
7-1b	20	101	60	0
7-1c	20	120	66	0
8-1	10	95	58	0
9-1	0	103	60	0

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】

【表3】

	トナー No.	第1のポリエステル				第2のポリエステル				ホット オフセ ット発 生温度	最安定 着温度	光沢度			耐 摩 性	
		No.	全成分又は全アルコール成分中の3種以上の単量体の配合割合	軟化点 T _{ap}	配合量	No.	全成分又は全アルコール成分中の3種以上の単量体の配合割合	軟化点 T _{ap}	配合量			160℃	180℃	200℃	平均値	評 価
1	トナー1	1-1	10.0 mol%	114℃	60重量部	7-1b	20 mol%	101℃	40重量部	210℃	160℃	6	12	23	9.2 μ m	○
実2	トナー2	1-2a	20.0	116	60	7-1b	20	101	40	220	160	5	10	19	9.4	○
3	トナー3	2-1	20.0	110	60	7-1a	20	88	40	210	150	9	15	27	8.9	○
実4	トナー4	2-1	20.0	110	60	8-1	10	85	40	210	150	9	16	28	8.6	○
5	トナー5	3-1	30.0	113	40	7-1a	20	88	60	210	150	9	14	26	8.2	○
例6	トナー6	4-1	10.0	114	40	7-1b	20	101	60	220	160	5	9	19	8.8	○
7	トナー7	5-1	10.0	113	30	7-1a	20	88	70	210	160	8	15	26	7.9	○
1	比較トナー1	1-2a	20.0 mol%	95℃	60重量部	7-1b	20 mol%	101	40重量部	160	150	-	-	-	8.5	○
比2	比較トナー2	1-2c	20.0	135	60	7-1b	20	101	40	230	180	-	4	8	10.3	×
3	比較トナー3	1-3	50.0	123	60	7-1b	20	101	40	230	170	-	6	10	9.5	○
教4	比較トナー4	1-2b	20.0	116	60	7-1c	20	120	40	220	180	-	3	11	11.5	×
5	比較トナー5	1-2b	20.0	116	100	-	-	-	-	220	170	-	7	11	11.0	×
例6	比較トナー6	-	-	-	-	7-1b	20	101	100	170	150	8	-	-	7.5	○
7	比較トナー7	6-1	10.0	107	60	9-1	0	163	40	180	170	-	-	-	11.8	×